



NORGE

[NO]

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

[B] (11) UTELEGNINGSSKRIFT Nr. 147314

(51) Int' Cl.³ E 21 B 43/20

(21) Patentsøknad nr. 762422

(22) Inngitt 09.07.76

(24) Løpedag 09.07.76

- (41) Alment tilgjengelig fra 20.01.77
- (44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 06.12.82
- (30) Prioritet begjært 19.07.75, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 25 32 469
- (54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved jordoljeutvinning fra
oljeholdige formasjoner ved injeksjon av
en vandig oppløsning som inneholder over-
flateaktive forbindelser.
- (71)(73) Søker/Patenthaver TH. GOLDSCHMIDT AG,
Goldschmidtstrasse 100,
D-4300 Essen,
Forbundsrepublikken Tyskland.
- (72) Oppfinner HELMUT WAGNER, Ketsch,
HANS-JOACHIM NEUMANN, Wolfenbüttel,
Forbundsrepublikken Tyskland.
- (74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.
- (56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr. 2129264 (260-404)

Ved utvinning fra jordoljefformasjoner adskiller man vanligvis tre utvinningsfaser.

5 Ved fase I utnytter man de naturlige drivende krefter til befordring. Herved dreier det seg spesielt om vanntrykket, som frembringes ved trykket av kantvann og/eller ekspansjon av kantvannet, videre om gasstrykket av den ekspanderende gasskappe og/eller de i oljen oppløste ekspanderende gasser. 10 Til de naturlige drivende krefter er det dessuten å regne oljeekspansjonstrykket og tyngdekraften.

Er disse overnevnte krefter ikke mere tilstrekkelige for en økonomisk befordring av oljen og er spesielt kantvannet ikke mere i stand til å utligne det ved oljebefordringen fallende trykk, anvendes i fase II sekundærforholdsregler. 15 Slike sekundærforholdsregler er f. eks. den mekaniske påvirkning av poreinnholdet ved inntrykning av gass eller luft, resp. gass eller vann og/eller avsugning av gass. En ytterligere mulighet består i overflateøkning av poresystemet, f.eks. mekanisk ved torpedering eller kjemisk ved syrer. En ytterligere forholdsregel består i endringen av de fysikalske krefter av poreinnholdet og porevegg, ved bakteriell virksomhet, oppvarming, 20 imidlertid spesielt ved tilsetning av grenseflateaktive stoffer. Disse overflateaktive stoffer tilsettes til oversvømmingsvannet i sekundære utvinningstrinn.

25 Denne fase II er kommet til avslutning når oppbud av de forholdsregler som er tilordnet denne fase er lik eller større enn verdien av den transporterte olje eller dens følgeprodukter.

30 I den senere tid har de tertiære befordringsforholdsregler, såkalte fase III fått spesiell betydning, da etter avslutning av fase II, det vanligvis først er oppnådd en avoljingsgrad av formasjonen på ca. 33 %.

35 Forholdsreglene i fase III lar seg oppdele i forskjellige fremgangsmåter, hvorav fremgangsmåtene med kjemisk vannoversvømming er av spesiell betydning. Med den kjemiske vannoversvømming forstår man derved

- 5 a) polymeroversvømming hvor man til oversvømmingsvannet setter spesielle polyelektroder, som partielt hydrolyserte polyakrylamider eller ioniserte polysakkarider;
- b) tensidoversvømming, idet man til oversvømmingsvannet setter grenseflatespenningsnedsettende stoffer, spesielt petroleumssulfonater;
- 10 c) alkalioversvømming, idet man ved tilsetning av alkalilut til oversvømmingsvannet nøytraliserer de i jordoljen tilstedeværende sure stoffer og med dem påvirker grenseflatespenningen;
- 15 d) Micellaroversvømming, hvor man anvender høye konsentrasjoner av overflateaktive stoffer, spesielt av petroleumssulfonater for å innbygge jordolje i miceller og befordre i form av findelte emulsjoner;
- e) emulsjonsoversvømming, idet man i formasjonen innpumper emulsjoner og
- 20 f) skumoversvømming, hvori i første rekke oppløsningen av et tensid innpresses i formasjonen og ved etterfølgende injeksjon av gass i formasjonen dannes skum.
- 25 Utførlig litteratur til problemene, spesielt sekundær og tertiær jordoljebefordring, kan leses i Kompendium 74/75 fra Industrieverlages von Hernhaussen KG, 1975, hvori det er opptrykket foredrag fra 24. hovedforsamling der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie e.V (spesielt side 156 og følgende).
- 30 Av det overnevnte fremgår av grenseflateaktive stoffer spiller en vesentlig rolle ved jordoljebefordring, spesielt ved fase II og III. De herved i første rekke anvendte petroleumssulfonater har fordelene med lav pris, imidlertid ulempen ved deres følsomhet overfor spesielt flerverdige kationer.
- 35 Således er kalsium- og magnesiumsalter av disse forbindelser ikke mere vannoppløselige og oppløser seg fortrinnsvis i oljefasen. Da imidlertid jordolje- og saltformasjoner ofte er å påtreffe sammen og det i formasjonen befinnende vann har et

høyt elektrolyttinnhold, er de overnevnte billige sulfonater bare anvendbare innen disse ved deres oppløselighet gitte
5 grenser.

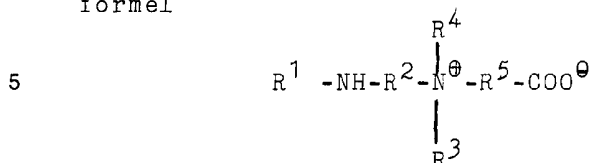
Man har også allerede anvendt kationeaktive grenseplateaktive stoffer, som f. eks. kvaternære ammoniumsalter, derivater av fettamider, polyaminer. Disse forbindelser har imidlertid igjen ulempen med hovedvirkning på spesielt silika-
10 tisk sten. De taper ved absorpsjon deres virkning.

De kjente ikke-ioniske grenseplateaktive stoffer har riktignok fordelene med relativt ufølsomhet overfor elektrolytter, enskjønt ved elektrolytter nedsettes likeledes deres oppløselighet i vann og viser de kationaktive forbindelsers
15 utpregede hovedvirkning. Denne forbindelsesklasse, spesielt tilleiringsprodukter av etylenoksyd til forbindelser med aktivt hydrogen er imidlertid relativt dyre, har begrenset virkning og påvirker dessuten dismuteringen av den befordrede olje/vann-emulsjon. Utførlig litteratur over de hittil anvendte
20 viktigste grenseplateaktive stoffer finnes i Enzyklopædie der technischen Chemie av Ullmann, 6 bind, side 568 og følgende.

Til grunn for oppfinnelsen ligger den oppgave for formål jordoljefremstilling å finne spesielt egnede grenseplateaktive stoffer, som spesielt kan anvendes ved fase II og
25 III ved oversvømningsforholdsregler. Disse forbindelser bør i liten konsentrasjon nedsette grenseflatespenningen i høyest mulig grad, gi de vandige oppløsninger gode inntrekningsforhold ved å danne transportbare dispersjoner med den i formasjonen befinnende jordolje, som imidlertid etter transport
30 igjen på enkel måte lar seg skille. De grenseplateaktive tensider bør være elektrolyttufølsomme og adsorberes minst mulig på sten.

Oppfinnelsen vedrører nå en fremgangsmåte ved jordoljeutvinning fra oljeholdige formasjoner ved injeksjon av en
35 vandig oppløsning som inneholder overflateaktive forbindelser, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at det anvendes 0,001-10 vekt% overflateaktive betainer med den generelle

formel



hvor R^1 betyr acylradikalet fra naftensyrer,
 R^2 betyr en alkylrest med 2-6 karbonatomer,
 10 R^3 og R^4 kan være like eller forskjellige og betyr laverealkyl,
 og R^5 betyr alkyl med 1-3 karbonatomer.

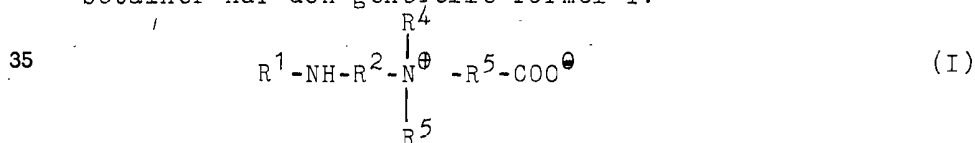
Med naftensyrer er det innen oppfinnelsens ramme
 å forstå de i råoljen ved ekstrahering med lut og etter-
 følgende surgjøring oppnåelige naturlige syrer. Det dreier
 15 seg derved om blandinger, hvori det overveier alkylerte
 cyklopentan- og cyklohexan-karboksylysyrer ("Erdöllexikon",
 Dr. Alfred Hüthig, Verlag Heidelberg, side 192).

Fra amerikansk patent nr. 2 129 264 er det kjent
 nitrogenholdige organiske forbindelser som er beslektet med
 20 betain, men som skiller seg fra dem, idet disse forbindelser
 kan benyttes som overflateaktive materialer. I dette patent
 er det tale om å oksydere petroleumsfraksjoner eller å ut-
 vinne hydrokarbonderivater fra jordolje. Imidlertid har de
 i dette patent omtalte betainer ikke en fra naftensyre avledet
 25 rest, slik det er definert i henhold til oppfinnelsen.

Fra fremstilling av de ifølge oppfinnelsen anvend-
 bare betainer, er det egnet naftensyrer som har et syretall
 fra ca. 80 til 350, fortrinnsvis 120 til 250.

I den følgende formel betegnes naftensyrerest
 30 med R^1 . Denne rest R^1 inneholder den fra karboksylgruppen
 stammende $\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}$ - gruppe.

De ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen anvendbare
 betainer har den generelle formel I:



5 hvori R^1 er den fra naftensyren avlede syrerest, R^2 er en alkylrest med 2 til 6 C-atomer, R^3 og R^4 er like eller forskjellige og betyr en lavere alkylrest, spesielt en rettlinjet alkylrest med 1 til 4 C-atomer, R^5 er en alkylrest med 1 til 3 C-atomer.

10 Betainene kan på i og for seg kjent måte fremstilles ved at man omsetter naftensyrer med de tilsvarende aminer og kvaternerer fremgangsmåteproduktene på likeledes kjent måte, f. eks. med halogenkarboksylsyrer. Slike reaksjoner er f. eks. omtalt i boken "Cationic Surfactants", bind 4, av Eric Jungermann, 1970, Marcel Deekka, Inc. New York, side 3 og følgende, og side 71 og følgende, og i boken "Surface Active Agents", Interscience Publishers, Inc., New York, 1949, side 218 og 15 følgende, eller kan utledes fra enhver kjemisk håndbok.

De ifølge oppfinnelsen anvendbare overflateaktive betainer skal være inneholdt i oversvømmingsvannet i en mengde på 0,001 til 10,0 vekt%.

20 Av spesiell betydning er derved påvirkningen av de grenseflateaktive egenskaper ved oppløsningens pH-verdi. Tilsvarende betainets amfotensidstruktur kan man ved innstilling av en for det eventuelt anvendte betain spesifikk pH-verdi innstille et område av maksimal grenseflatespenningsnedsettelse, f. eks. på grenseflaten vann/olje eller olje/vann, eller et 25 område av spesielle gode dispergeringsegenskaper. Således er det eksempelvis mulig med et oversvømmingsmiddel i første rekke optimalt å fullføre omsetningen av stenen som primært er fuktet av jordolje og en annen oversvømming og setter pH-verdien således at nå innstilles området av optimale dispergeringsbe- 30 tingelser og tilstrekkelig dispersjonsstabilitet. Av den transporterte olje/vann-dispersjon kan jordoljen lett igjen separeres ved endring av pH-verdien.

35 For fagfolk var det da overraskende at de ifølge oppfinnelsen anvendbare betainderivater av naftensyrer egnert seg spesielt godt. En spesiell fordel ved naftensyrene ligger deri at den er billig og står til disposisjon i tilstrekkelige

mengder.

Oppfinnelsen skal forklares nærmere ved hjelp av
5 noen eksempler.

A) Fremstilling av forbindelsene som skal anvendes
ifølge oppfinnelsen.

Eksempel 1

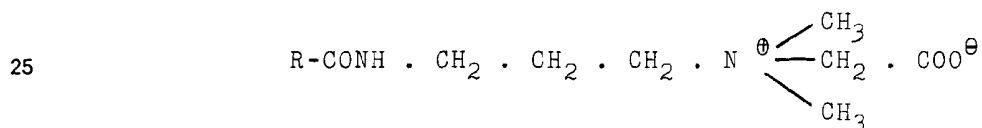
10 420 g naftensyre (syretall 200, forsåpningstall
200 tilsvarende molekylvekt 280,5) omsettes med 240 g dimetyl-
aminopropylamin ved 200°C i løpet av 5 timer til amid, idet
mot avslutningen av reaksjonen ved et syretall under 7 under
vakuum på 20 torr befries produktet for aminoverskudd.

15 Utbyttet utgjør 540 g naftensyredimetylaminopro-
pylaminamid med en molvekt på ca. 360.

360 g av dette amid omsettes deretter i 913 g vann,
som inneholder 119 g monokloreddiksurat natrium, i løpet av
3 timer ved 95-100°C til betain.

20 Den 30 %-ige naftensyre-betain-oppløsning har ved
en omsetningsgrad på 99 % en pH-verdi på 6,05.

Fremgangsmåteproduktet lar seg karakterisere ved
følgende formel:



R-COOH = naftensyre.

Eksempel 2

30 455 g naftensyre (syretall 80, forsåpningstall
86,5 tilsvarer molekylvekt 650) amideres med 240 g dimetyl-
aminopropylamin ved 200 C i første rekke ved normaltrykk, mot
avslutningen av reaksjonen ved et vakuum på 20 torr.

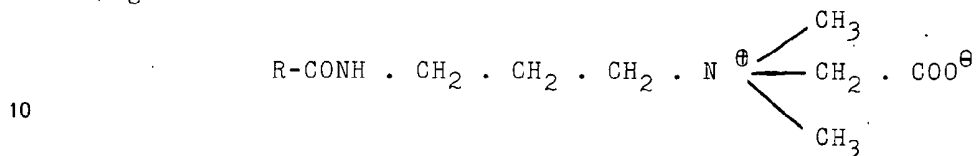
Utbyttet utgjør 503 g naftensyredimetylaminopropyl-
35 aminamid med en molekylvekt på ca. 719.

359,5 g av denne forbindelse omsettes i 874 g vann,
som inneholder 59,5 g monokloreddiksurat natrium, i løpet av

3 timer ved 95 - 100°C til betain.

5 Den 30 %-ige naftensyre-betain-oppløsning har ved en omsetningsgrad på 99,1 % en pH-verdi på 6,9.

Fremgangsmåteproduktet lar seg karakterisere ved følgende formel:



R-COOH = naftensyre

Eksempel 3

15 Undersøkelse av tensidvirkningen foregår i forenklete oversvømmelsesforsøk. En tilnærming til betingelsene tilstrebes.

Det er kjent at blant annet lengden av en oversvømmet kjerne og trykkgradienten har innvirkning på avoljingsgraden. For mest mulig å utelukke det bør ved forsøkene en trykkgradient på 0,1 - 0,2 atmosfærer/meter oppnås.

20 Da kjerner og slike lengder ikke står til disposisjon må ekstraherte borekjerner knuses og innrystes i stål-rør av 100 cm lengde og en diameter på 13,8 cm. Rørendene er, for å hindre en utspyling av kjernematerialet lukket, med grovpolet fritte. På den dannede lagring bestemmes luftperm-

25 abiliteten og porøsitet med syntetisk formasjonsvann. Som prøveolje tjener en olje av tetthet $d_{20} = 0,802$ og viskositet $n_{20} = 1,925$ cP. Innstillingen på den egnede viskositet foregår ved tilsetning av 30 til 50 vekt% petroleum, idet grenseflateegenskapene av oljen erfaringsmessig ikke

35 endres. Oljemetningen av lagringen (fremstillet av ekstraherte og knuste borekjerner med en luftpermabilitet: ca. 3500 mD; med en porøsitet: 42,5 % leirinnhold: 3,1) ved forskjellige forsøk ligger mellom 0,71 og 0,83 PV (porevolum).

Oversvømmelsen foregikk med syntetisk formasjonsvann: Salinitet: 20 %; viskositet: 1,430 cP (n_{20}).

a) Oversvømmingsvann uten betain:

Etter 1 - 2 PV ca. 73 % av gjenvinnbar olje

5 Etter over 3 PV ingen ytterligere effekt.

b) Oversvømmingsvann med 0,1 vekt% betain med en pH-verdi på 6,39:

Etter 2 PV ca. 69 % av den gjenvinnbare olje

Etter 5 PV ca. 73 % av den gjenvinnbare olje

10 Etter 10 PV ca. 82 % av den gjenvinnbare olje.

c) Oversvømmingsvann uten betaintilsetning

deretter oversvømmingsvann + 1 vekt% betain med en pH-verdi på 6,39:

15 Etter 2 PV ca. 82 % av den gjenvinnbare olje

Etter 5 PV ca. 91 % av den gjenvinnbare olje

Etter 10 PV ca. 96 % av den gjenvinnbare olje.

Det under punkt b) og c) anvendte betain tilsvarende betainet fremstilt i eksempel 1.

20

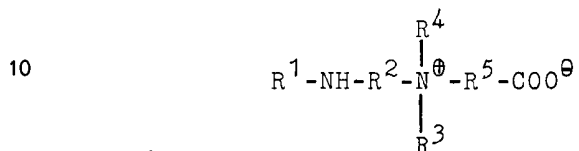
25

30

35

Patentkrav

5 Fremgangsmåte ved jordoljeutvinning fra olje-
holdige formasjoner ved injeksjon av en vandig oppløsning som
inneholder overflateaktive forbindelser,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes 0,001 - 10
vekt% overflateaktive betainer med den generelle formel



hvor

R^1 betyr acylradikalet fra naftensyrer,

R^2 betyr en alkylrest med 2-6 karbonatomer,

15 R^3 og R^4 kan være like eller forskjellige og betyr lavere alkyl
og R^5 betyr alkyl med 1-3 karbonatomer.

20

25

30

35